

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-083228

(43)Date of publication of application : 26.04.1986

(51)Int.Cl.

C08G 73/10

(21)Application number : 59-205250

(71)Applicant : NITTO ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 29.09.1984

(72)Inventor : IGARASHI KAZUMASA

(54) SOLVENT-SOLUBLE POLYIMIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: A solvent-soluble polyimide freed from a problem of health and safety and retaining excellent properties inherent in a polyimide, comprising recurring units of a specified aromatic tetranuclear diamine and recurring units of tolylene-diamine, **CONSTITUTION:** A polyimide having 82W51 mol % recurring units of formula I, 0W4 mol % recurring units of formula II and 18W45 mol % recurring units of formula III. In the formulae, R1 and R2 are each H, a 1W4 C alkyl or CF3, R3, R4, R5 and R6 are each H, a 1W4 C alkyl, R7 is a bivalent organic group, R8 is a monovalent organic group, n is 1W1000, R9 is methyl and Ar is a residue of biphenyltetracarboxylic dianhydride or a residue of benzophenonetetracarboxylic dianhydride. When the aromatic tetranuclear diamine of formula I are used in combination with the tolylenediamine of formula III, it is possible to impart excellent solubility to the polyimide without detriment to its inherent excellent properties. When the diaminosilane of formula II is further used together with the above, adhesion to a silicon-containing material can be imparted.



I



II



III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑤ Int. Cl.⁴

C 08 G 73/10

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

2102-4J

④ 公開 昭和61年(1986)4月26日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

⑥ 発明の名称 溶剤可溶性ポリイミド

⑦ 特 願 昭59-205250

⑧ 出 願 昭59(1984)9月29日

⑨ 発 明 者 五十嵐 一 雅 茨木市下穂積1丁目1番2号 目東電気工業株式会社内

⑩ 出 願 人 日東電気工業株式会社 茨木市下穂積1丁目1番2号

⑪ 代 理 人 弁理士 西藤 征彦

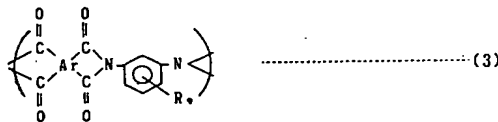
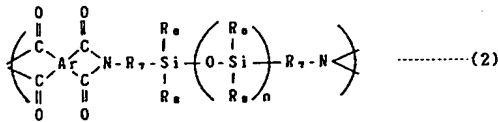
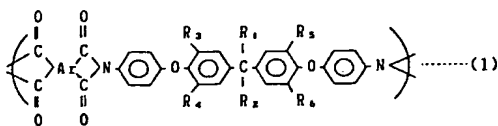
明 細 書

1. 発明の名称

溶剤可溶性ポリイミド

2. 特許請求の範囲

(1) 下記の式(1)で表される反覆単位を82～51モル%、下記の式(2)で表される反覆単位を0～4モル%、下記の式(3)で表される反覆単位を18～45モル%含有することを特徴とする溶剤可溶性ポリイミド。



(1)

上記式(1)、(2)、(3)中において、R₁、R₂は水素、炭素数1～4のアルキル基またはCF₃であり互いに同じであつても異なつていてもよい。R₃、R₄、R₅、R₆は水素または炭素数1～4のアルキル基であり、相互に同じであつても異なつていてもよい。R₇は二価の有機基、R₈は一価の有機基であり、nは1～1000の整数である。R₉はメチル基であり、Arはビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基またはベンゾフェノントラカルボン酸二無水物残基である。

3. 発明の詳細な説明

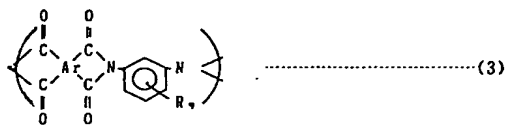
〔技術分野〕

この発明は、フェノール系有機溶剤以外の有機溶剤に対しても優れた溶解性を呈する溶剤可溶性ポリイミドに関するものである。

〔背景技術〕

一般に、耐熱性に優れたポリイミドは有機溶剤に不溶であるため、その前駆体であるポリアミド酸の状態では有機溶剤に溶解し、これを、例えば薄膜化したのち、高温下で長時間加熱処理して脱水

(2)



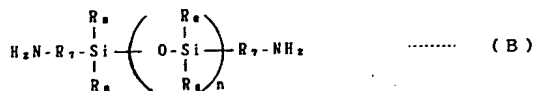
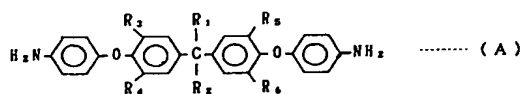
上記式(1), (2), (3)中において、 R_1 , R_2 は水素、炭素数1~4のアルキル基または CF_3 であり互いに同じであつても異なつていてもよい。 R_3 , R_4 , R_5 , R_6 は水素または炭素数1~4のアルキル基であり、相互に同じであつても異なつていてもよい。 R_7 は二価の有機基、 R_8 は一価の有機基であり、 n は1~1000の整数である。 R_9 はメチル基であり、 Ar はビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基またはベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物残基である。

すなわち、この発明者は、ポリイミドに関しての一連の研究の過程で、上記の式(1)のジアミン残基に対応する芳香族4核体ジアミンがポリイミドに対して優れた溶剤溶解性を付与しうることを見

(7)

は、例えば3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物があげられ、また、これらのエステルや酸塩化物等の誘導体もあげられる。これらは単独で用いてもよいし併用してもよい。しかしながら、特に好適なものは二無水物である。この二無水物を用いると、特に優れた溶剤可溶性ポリイミドが得られるようになる。

上記芳香族テトラカルボン酸二無水物と反応させるジアミンは、下記の一般式(A), (B), (C)で表されるものである。



(9)

いだした。そして、この知見にもとづいてさらに研究を重ねた結果、ポリイミドに対して優れた溶解性を付与する反面ポリイミド本来の特性を損なうようにも作用するトルエンジアミン(上記式(3)に係る)と、上記の芳香族4核体ジアミンとを併用し、相互の使用割合を特定範囲内に設定すると、ポリイミド本来の優れた諸特性を損なうことなく、ポリイミドに優れた溶解性を付与しうようになることを見いだした。そして、さらに一層研究を重ねた結果、上記(2)に係るジアミノシロキサンをさらに特定の割合で使用すると、シリコンウエハ等のケイ素含有材に対する密着性をも付与しうようになることを見いだしこの発明に到達したのである。

この発明の溶剤可溶性ポリイミドは、このように、芳香族4核体ジアミン、トルエンジアミン、ジアミノシロキサン等が所定割合で配合されているジアミノ化合物を、芳香族テトラカルボン酸二無水物等と反応させること等により合成される。

上記芳香族テトラカルボン酸二無水物等として

(8)



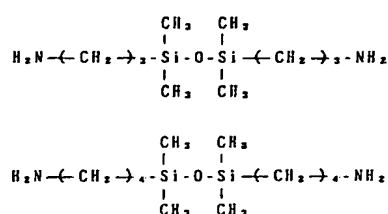
上記式(A), (B), (C)中において、 R_1 , R_2 は水素、炭素数1~4のアルキル基または CF_3 であり相互に同じであつても異なつていてもよい。 R_3 , R_4 , R_5 , R_6 は水素または炭素数1~4のアルキル基であり、相互に同じであつても異なつていてもよい。 R_7 は二価の有機基、 R_8 は一価の有機基であり、 R_9 はメチル基である。

上記式(A)で表される芳香族4核体ジアミンとしては、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンが好ましいが、その他の好ましい代表例としては、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3-メチル-4

(10)

-(4-アミノフェノキシ)フェニル)メタン、
1, 1-ビス(3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)エタン、1, 1-ビス(3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)エタン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)メタン、ビス(3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)メタン、ビス(3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)エタン、ビス(3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)メタン等があげられる。

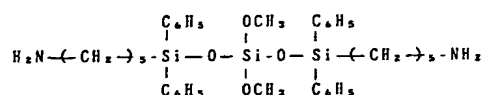
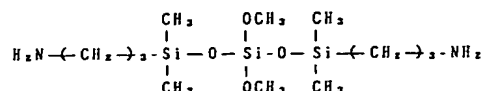
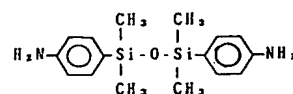
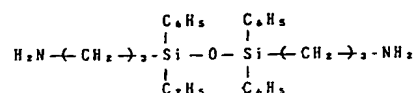
上記式(B)で表されるジアミノシロキサンを代表的なものを例示すると、下記の通りである。



(11)

損なうこととなるため、その使用量は制限される。このような従来公知のジアミンはつぎのとおりである。すなわち、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン等の1核体ジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、ベンジジン、ベンジジン-3, 3'-ジスルホン酸、ベンジジン-3-モノスルホン酸、ベンジジン-3-モノカルボン酸、3, 3'-ジメトキシベンジジン等の2核体ジアミン、4, 4'-ジアミノ-p-ターフェニル、1, 4-ビス(m-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(p-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(m-アミノスルホン)ベンゼン、1, 4-ビス(p-アミノフェニルスルホン)ベンゼン、1, 4-ビス(m-アミノフェニルチオエーテル)ベンゼン、1, 4-ビス(p-アミノ

(13)



また、上記式(C)で表されるものは、2, 4-トルエンジアミン、2, 6-トルエンジアミンである。

なお、必要に応じて上記3種類のジアミン以外に、分子内にケイ素原子を有しない従来公知のジアミンが用いられる。しかしながら、この種のジアミンの多量の使用はポリイミドの溶剤溶解性を

(12)

フェニルチオエーテル)ベンゼン等の3核体ジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3-カルボンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-4-カルボンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3'-カルボンアミド、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル-4-カルボンアミド等のジアミノカルボンアミド化合物、4, 4'-(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルフィド、4, 4'-(4-アミノフェノキシ)ビフェニルのような4核体ジアミン等の芳香族ジアミン、脂肪族ジアミン、脂環族ジアミン等があげられる。

この発明においては、上記の一般式(A), (B), (C)で表される3種類のジアミンを適正な割合に配合し、必要な場合には従来公知のジアミンをさらに適正な割合で配合し、生成ポリイミド中に、式(A)のジアミンから誘導される前記式(11)の反覆単位が82~51モル%、式(B)か

(14)

ら誘導される前記式(2)の反覆単位が0～4モル%、式(C)から誘導される前記式(3)の反覆単位が18～45モル%含有されるようにすることが必要である。すなわち、ポリイミド中には、前記式(1)の反覆単位が82～51モル%、前記式(2)の反覆単位が0～4モル%、前記式(3)の反覆単位が18～45モル%含有されている必要がある。これらの量的関係を満たさなければ、所期の効果が得られなくなる。

ポリイミドに優れた溶剤溶解性を付与するためには、上記式(A)で表される芳香族4核体ジアミンと式(C)で表されるトルエンジアミンとを併用し、ポリイミド中に、前記式(1)の反覆単位および前記式(3)の反覆単位の双方を導入することが必要である。しかし、トルエンジアミンはポリイミドに対して優れた溶解性を付与する反面、ポリイミドの結晶性を崩しポリイミド本来の特性を損なうため、ポリイミド本来の諸特性を損なうことなくポリイミドに優れた溶解性を付与するためには、トルエンジアミンの量をジアミン全体中の1

(15)

C)で表されるジアミン以外に、分子内にケイ素原子を有しない従来公知のジアミンが用いられるが、その多量の使用はすでに述べたようにポリイミドの溶解性を損なうこととなる。この観点から、この種のジアミンの使用量は、上記式(A)で示される芳香族4核体ジアミンの実際の使用量の10モル%までの置換使用に制限される。このように、分子内にケイ素原子を有しない従来公知のジアミンを用いる場合には、目的とする溶剤可溶性ポリイミド中に、そのジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物との反応生成物が、前記式(1)、(2)、(3)で表される反覆単位以外の第4の反覆単位として含まれるようになる。

重合反応は、例えば従来公知の方法に準じ、芳香族テトラカルボン酸二無水物と、上記式(A)、(B)、(C)で表されるジアミンならびに従来公知のジアミンが所定割合で配合されたジアミノ化合物とを、有機溶剤中で等モルもしくは略等モル仕込み、低温(60℃以下)でまずポリアミド酸ポリマーを合成する。引き続いて80～20

(17)

8～45モル%に設定してトルエンジアミンから誘導される前記式(3)の反覆単位をそれと同様の割合に設定する必要がある。最も好ましいのは20～40モル%の範囲内である。また、ポリイミドに、シリコンウエハやガラス等のケイ素含有基材に対する密着性を特に付与する必要があるときには、式(B)で表されるジアミノシロキサンをさらに用い、ジアミノシロキサンから誘導されるシロキサン結合をポリイミド中に導入する必要がある。しかし、この過剰導入はポリイミドの耐熱性、耐湿性を損なうこととなるため、式(B)で表されるジアミノシロキサンの量をジアミン全体中の4モル%までに抑制し、ポリイミド中に導入される式(2)の反覆単位を4モル%以下に規制するのである。最も好ましいのは2～3.5モル%である。ポリイミドの用途が、ポリイミドフィルム等の密着性を必要としない分野であるときには、上記のようなジアミノシロキサンを用いる必要はない。

なお、必要に応じて上記式(A)、(B)、(

(16)

0℃、好ましくは120～180℃の範囲内に昇温させる。これによりアミド酸構造部分において脱水閉環が起こってイミド化が進行し目的とする溶剤可溶性ポリイミドが合成される。上記脱水閉環時に生成する水は有機溶剤に溶解込み、後工程の乾燥・硬化過程において溶剤と共に大気中に蒸発するため、予め副生する水を反応系外に取り出すという操作は必要ない。反応の進行度合は、イミド化率を検知することにより知り得るが、これは公知方法(特公昭57-41330号)である赤外吸収スペクトルのイミド基の特性吸収帯の変化率から求めるという方法により行うことができる。

このようにして得られる溶剤可溶性ポリイミドは、イミド化率が90%以上で、通常のもは95%以上、最も優れたもので98%以上である。

前記の重合反応に用いる溶剤は特に制限するものではない。好適な溶剤として、N-メチル-2-ピロリドン、N、N'-ジメチルアセトアミド、N、N'-ジメチルホルムアミド、N、N'-

(18)

ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド等の塩基性不活性溶剤ならびにアセトフェノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤があげられる。安全衛生上の問題を度外視すればフェノール系有機溶剤をも用いることができる。N-メチル-2-ピロリドン以外の溶剤を使用するときには各溶剤の沸点以下の温度でイミド化反応を行う必要がある。

この発明の溶剤可溶性ポリイミドは、広範な溶剤に溶解するため、前記の重合反応に用いた有機溶剤をそのまま希釈溶剤として使用することができる。

このように、この発明の溶剤可溶性ポリイミドは、前駆体の状態ではなくポリイミドの状態でも有機溶剤に溶解するため、その溶液を被着体に塗布し、150～350℃程度の温度において180～5分間加熱処理するという極めて簡易な操作でポリイミド膜を形成することができる。しかも形成されたポリイミド膜はポリイミド本来の優れた諸特性を備えている。したがって、従来のポリア

ミド酸溶液ポリイミド前駆体溶液を用いる場合の、例えば150℃で60分間、200℃で60分間、さらに300℃で120分間といった段階的でかつ高温長時間の加熱処理は不必要となる。

このような特徴を有する溶剤可溶性ポリイミドは、従来公知の各種用途にフィルムとして、また塗膜として広く用いられる。より詳しく説明すると、半導体素子表面のバツシベーション膜、保護膜、ダイオードやサイクリスタやトランジスタ等のP-N接合部のジャンクション保護膜、VLSIのα線シールド膜、層間絶縁膜、また、透明電極を含むガラス基板からなる液晶セルの液晶配向膜、積層板、さらには各種絶縁皮膜として利用される。半導体素子表面の保護膜あるいは絶縁膜としてのポリイミドは、イオン性不純物に汚染されることをさけなければならない。Na⁺、K⁺、Ca⁺⁺等のカチオン性不純物、Cl⁻等のアニオン性不純物等からの汚染を受けないように注意しなければならない。特にNa⁺イオンはポリイミド保護膜や絶縁膜の電気特性に悪影響を及ぼす。そのため、

(19)

(20)

ポリイミドの合成に際しては、原料モノマー、溶剤ともに周知の方法によつて充分精製したのち使用すべきである。例えば、Na⁺イオン等のイオン全体で5ppm以下、好適には1ppm以下であることが望ましい。さらに、この発明の溶剤可溶性ポリイミドは、各種充填剤を分散したペーストのバインダーとしても有用である。例えば、銀粉、金粉、パラジウム粉等の導電性充填剤を含有する耐熱性導電性ペーストのバインダーとしてチップボンディング用、電子部品の電極用などに使用できる。また、ウラン、トリウム含量が5ppb以下の有機または無機質フィラーを分散して、ソフトエラー防止用スクリーン印刷用ペーストとしても使用できる。この場合、ペーストの作製に際しては、上記可溶性ポリイミド、有機溶剤および導電性充填剤の量を下記のように設定することが好ましい。

$$\frac{\text{可溶性ポリイミド}}{\text{可溶性ポリイミド} + \text{有機溶剤}} \times 100 = 5 \sim 50 \text{wt}\%$$

(21)

$$\frac{\text{導電性充填剤}}{\text{可溶性ポリイミド} + \text{導電性充填剤}} \times 100 = 60 \sim 95 \text{wt}\% \\ (\text{好ましくは } 70 \sim 90 \text{wt}\%)$$

このような使用例を第1図ないし第8図に示す。すなわち、第1図はハイブリットICの平面図であり、第2図はそのI-I断面図である。これらの図において、1は金属外囲器、2a、2b、2c、2d、2eはリードピンである。3はアルミニウム、アルミナまたはガラスエポキシ等からなる基板であり、この基板3上に導体層4a、4b、4c、4d、4e、4f、4g、4h、4i、4j、4k、4lが設けられている。これらの導体層は、銀、金、銀-パラジウム等を導電フィラーとし、有機ポリマーおよび低融点ガラスをバインダーとするペースト状物を基板上に塗工し、溶剤を除去したのち700～1200℃程度で焼成することにより設けられる。上記導体層4cには、半導体素子5が、この発明の溶剤可溶性ポリイミド導電性ペースト組成物を用いて形成されたペースト硬化体層6によつて強固に接着固定されている。

(22)

この接着は、導体層4c上に、前記の導電性ペースト組成物を所定量設け、さらに半導体素子5をその上に設置し前記組成物を加熱硬化させることによつて行われる。7a、7bは他の導体層4b、4dと電気的に接続するためのボンディングワイヤ、8a、8b、8cは抵抗、コンデンサー、ダイオード等のチップ部品である。9は基板1を載せた放熱板であり、この放熱板9上に、導体層4aとワイヤ11によつて電気的に接続されたアース用の導体層10が設けられている。11'はエポキシ樹脂等からなる封止樹脂、12はリードピン2a~2cの外部突出部を封止するためのエポキシ樹脂製の樹脂封止部である。

第3図は封止樹脂層を省略したモノリシックICの平面図であり、第4図はそのII-II断面図である。これらの図において、13はリードフレームであり、このリードフレーム13上に半導体素子14が、この発明の溶剤可溶性ポリイミド導電性ペースト組成物を用いて形成されたペースト硬化体層15によつて強固に接着固定されている。

(23)

等の導電性ペースト組成物を印刷し、この薄膜シートを数層から数十層に重ねて700~1200℃程度の温度で焼結し、ついでこの発明の溶剤可溶性ポリイミドを用いたペースト組成物を硬化させ外部電極21a、21bにすることによりつくられる。なお、外部電極21a、21bは、チップコンデンサのハンダ付けの際に、導電性充填剤としての銀がハンダへ溶出することを防止するため、Ni等のメッキ層を設ける場合もある。

第6図はチップ抵抗器の断面図である。アルミナ基板22上に酸化ルテニウム、カーボン等の厚膜からなる抵抗素子23が設けられている。24はこの発明の溶剤可溶性ポリイミド導電性ペースト組成物の加熱硬化により形成されたペースト硬化体でありハンダ付け性を良くするため銀を主体として設けられたハンダメッキ層26およびニッケル層24'とともに外部電極25を構成している。このニッケル層24'は、外部電極25をハンダ付けする際に、ペースト組成物24から導電性充填剤としての銀が溶出するのを防止するため

(25)

この接着は、前記のハイブリッドICにおける導電層と半導体素子との接着と同様の方法で行われる。16a、16bは他のリードフレーム14a、14bにボンディングワイヤ17a、17bによつて電気的に接着された電極、18はトランスファーマー成形等により上記の各部品を一体に封止したエポキシ樹脂製の封止樹脂層である。

第5図はチップコンデンサの断面図である。図において、19はBaTiO₃、TiO₂等を主成分とするセラミックス誘電体、20は内部電極で、有機ポリマーおよび低融点ガラスをバインダーとする導電性ペースト組成物の焼結により形成された無機系銀、金、銀-パラジウム等のペースト硬化体で構成されている。21a、21bはこれらの内部電極を並列接続するように設けられた外部電極で、この発明の溶剤可溶性ポリイミド導電性ペースト組成物硬化体により構成されている。このチップコンデンサは、BaTiO₃、TiO₂等を主成分とするセラミックス材料を薄膜シート状にしたものに、前記無機系銀、金、銀-パラジウム

(24)

に設けられたものである。27はガラスからなる保護膜である。

第7図は水晶発振子の切欠側面図である。水晶板28の両面に銀-金薄膜29a、29bが設けられている。第8図はこの薄膜29a、29bが設けられた水晶板28の平面図である。29'a、29'bはこの発明の溶剤可溶性ポリイミド導電性ペースト組成物の加熱硬化により形成されたペースト硬化体であり、水晶板28とリードフレーム31a、31bとを接着する機能を有するとともに、前記の銀-金薄膜29a、29bとともに電極30a、30bを構成している。32は金属製ケースである。

(発明の効果)

この発明の溶剤可溶性ポリイミドは、芳香族4核体ジアミンから誘導される前記式(1)の反覆単位を82~51モル%導入しているとともに、トルエンジアミンから誘導される式(3)の反覆単位を導入しているため溶剤に対して優れた溶解性を発揮する。しかも、ポリイミドに優れた溶解性を付与

(26)

する反面、ポリマーの結晶性を崩してポリイミド本来の特性を損なう上記式(3)の反覆単位を、その弊害が生じない範囲内において最大の溶解性付与効果の得られる18~45モル%に規制しているため、ポリイミド本来の優れた諸特性は何ら損なわれていない。すなわち、この溶剤可溶性ポリイミドは、フェノール系の溶剤だけでなくそれ以外の広範な溶剤に溶解し、その塗布加熱処理等によりポリイミド本来の特性を備えたポリイミド膜等を形成するものである。このように、この溶剤可溶性ポリイミドは、臭気や火傷等の安全衛生上の問題を生じるフェノール系溶剤を用いて溶解する必要がないため、作業環境の大幅な改善を実現しうようになる。しかもこれは、上記のようにポリイミド本来の優れた諸特性をそのまま有しているため、従来公知の各種の用途においてポリイミド膜等として優れた性能を発揮する。そのうえ、この溶剤可溶性ポリイミドは、すでに述べたように、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸の溶液ではなく、ポリイミドの溶液であるため、その溶

(27)

g/100mLの濃度に調整し30℃で測定した値を示している。また、以下の実施例および比較例において用いた原料は公知の方法によつて充分精製したものをを用いた。

〔実施例1〕

攪拌装置、冷却管、温度計および窒素置換装置を付した500mLのフラスコ中に、減圧蒸留した精製N-メチル-2-ピロリドン150.8gを添加し窒素ガスを流し込んだ。ついで、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン32.80g(0.08モル)、2, 4-トルエンジアミン2.44g(0.02モル)を順次仕込み溶解するまで攪拌した。つぎに、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物29.4g(0.1モル)を徐々に添加した。反応系は徐々に粘度が増加しながら45℃まで昇温し透明粘稠溶液となつた。引続き、160℃まで1.5時間かけて昇温させ、その後160℃を保つて3時間反応させ、目的とする、溶液粘度33ポイズ(ps)の透明粘稠なポリイミドの溶液を得た。

(29)

液をそのまま被着体に塗布し比較的低温で短時間加熱処理するだけで被着体表面にポリイミド膜を形成する。したがつて、ポリアミド酸溶液を用いる従来例(加熱を数次に分け高温で長時間行う)に比べて操作性を大幅に改善しうようになる。また、従来例におけるように生成ポリイミド膜にポリアミド酸構造のカルボン酸が残存することがないため、残存カルボン酸によるポリイミド膜の性能低下現象(例えば耐腐食性の低下)が生じない。また、この発明の溶剤可溶性ポリイミドは、長期保存安定性にも富んでいる。なお、この溶剤可溶性ポリイミドには、ジアミノシロキサンから誘導される式(3)の反覆単位を、ポリイミドの耐温性や本来の諸特性を害しない範囲内である4モル%まで導入しうするため、シリコンウエハ等のケイ素含有材に対する密着性の向上をも図りうるのである。

つぎに、実施例について説明する。

なお、以下の実施例において、固有粘度は、試料をN-メチル-2-ピロリドン中において0.5

(28)

このようにして、得られた溶液を水中に投じ、再沈したポリマーを減圧乾燥し赤外吸収スペクトルを測定したところ、第9図に示すように、1780 cm^{-1} にイミド基にもとづく特性吸収帯が認められた。

〔実施例2〕

2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパンの使用量を24.60g(0.06モル)にするとともに、2, 4-トルエンジアミンの使用量を4.88g(0.04モル)にした。それ以外は、実施例1と同様にして160℃で3時間反応させ、溶液粘度34psのポリイミド溶液を得た。このポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1780 cm^{-1} にイミド基にもとづく特性吸収帯が認められた。

〔実施例3〕

2, 4-トルエンジアミンの使用量を2.44g(0.02モル)に固定したまま、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパンの使用量を31.37g(0.0765モル)に減

(30)

じ、かつその分だけ新たにビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンを0.87g(0.0035モル)を用いた。それ以外は、実施例1と同様にして160℃で3時間反応させ、溶液粘度2.9psのポリイミド溶液を得た。このポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1780 cm^{-1} にイミド基にもとづく特性吸収帯が認められた。

(実施例4)

3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物29.4g(0.1モル)に代えて、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物32.2g(0.1モル)を用いた。それ以外は実施例1と同様にして160℃で3時間反応させ、溶液粘度3.0psのポリイミド溶液を得た。このポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1780 cm^{-1} にイミド基にもとづく特性吸収帯が認められた。

(比較例1)

2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)

(31)

れた。

(比較例3)

トルエンジアミンの使用を取り止め、芳香族4核体ジアミンとジアミノシロキサンとをつぎのような割合で用いた。2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン39.36g(0.096モル)、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン0.488g(0.004モル)、それ以外は実施例1と同様にして160℃で3時間反応させ、溶液粘度4.5psのポリイミド溶液を得た。このポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1780 cm^{-1} にイミド基にもとづく特性吸収帯が認められた。

(比較例4)

ポリイミド溶液を製造するのではなく、その前駆体の溶液であるポリアミド酸溶液をつぎのようにして製造した。すなわち、実施例1と同様の反応容器に、精製N-メチル-2-ピロリドン211.2gを仕込み窒素ガスを流し込んだ。ついで、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパンを39.57g(0.0965モル)、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンを0.87g(0.0035モル)仕込み、溶解するまで攪拌した。そして、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物29.4g(0.1モル)を徐々に加えたところ、反応系は次第に粘度が増加して温度が40℃まで上昇し、透明粘稠なポリアミド酸溶液となつた。このポリアミド酸溶液の粘度は670psであつた。

2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパンの使用量を、芳香族4核体ジアミンの使用量の上限を上回る36.90g(0.09モル)に設定するとともに、2, 4-トルエンジアミンの使用量を、その下限を下回る1.22g(0.01モル)に設定した。それ以外は実施例1と同様にして反応させた。しかし、反応系の温度を120℃付近に昇温させたときに不溶物が析出した。したがって、この溶液はポリイミドフィルムの製造に使用できなかった。

(比較例2)

2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパンの使用量を、芳香族4核体ジアミンの使用量の下限を下回る2.05g(0.05モル)に設定するとともに、2, 4-トルエンジアミンの使用量を、その上限を上回る6.10g(0.05モル)に設定した。それ以外は実施例1と同様にして160℃で3時間反応させ、溶液粘度3.2psのポリイミド溶液を得た。このポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1780 cm^{-1} にイミド基にもとづく特性吸収帯が認めら

(32)

以上の実施例、比較例における反応条件ならびに得られたポリイミド溶液の特性を後記の第1表にまとめて記載するとともに、そのポリイミド溶液からポリイミドフィルムをつくり、そのフィルム特性をフィルム作製条件と併せて同表に記載した。

なお、ポリイミドフィルムの作製は、溶液を鋼箔上にキャストイングし、180℃で30分間、さらに220℃で20分間乾燥・硬化させた後、鋼箔をエッチング除去しフィルムを得るということにより行つた。そして、このようにして得られ

(33)

(34)

たフィルムを試料として一連の試験を行った。

(以下余白)

(35)

第 1 表

		反応条件 (ポリイミド) (合成条件)	ポリイミド溶液特性			フィルム作製条件 (乾燥・硬化条件)	フ イ ル ム 特 性		
			固形分濃度 (%)	溶液粘度 (ps)	30℃での保存安定性		引張破断強度 (kg/cm ²)	破断伸び (%)	ガラス転移温度 (℃)
実 施 例	1	160℃, 3時間	29.5	33	6ヵ月以上	180℃/30分間 + 220℃/20分間	1190	11.1	227
	2	160℃, 3時間	29.9	34	6ヵ月以上	180℃/30分間 + 220℃/20分間	1130	11.6	231
	3	160℃, 3時間	30.1	29	6ヵ月以上	180℃/30分間 + 220℃/20分間	1080	12.5	230
	4	160℃, 3時間	29.5	30	6ヵ月以上	180℃/30分間 + 220℃/20分間	1100	10.1	225
比 較 例	1	160℃, 3時間	不溶物析出のため測定不可能						
	2	160℃, 3時間	30.1	32	6ヵ月以上	180℃/30分間 + 220℃/20分間	860	4.8	233
	3	160℃, 3時間	29.8	45	7日経過後 ゲル化	180℃/30分間 + 220℃/20分間	1110	11.9	226
	4	反応させず ポリアミド酸の 状態で反応停止	24.9	670	6ヵ月以上	150℃/60分間 + 200℃/60分間 + 220℃/20分間 + 250℃/6時間	1050 1100	13.5 12.0	181 225

(36)

第1表から明らかなように、実施例のポリイミド溶液は、いずれも長期保存性に富み、しかもポリイミド本来の優れた特性を備えたポリイミド膜を生成しうることがわかる。なお、上記ポリイミド溶液は、溶剤にフェノール系溶剤を用いずN-メチル-2-ピロリドンを用いているため、異臭、火傷等を生じないことはもちろんである。

これに対して、芳香族4核体ジアミンおよびトルエンジアミンの量が、それぞれこの発明における上限および下限を超えている比較例1では、生成するポリイミドの溶解性が不十分になるため、溶液中にポリイミドが不溶物として析出する。そのため、ポリイミドフィルム化ができない。また、比較例2では、トルエンジアミンの量が、この発明における上限を超えているため、生成ポリイミドフィルムの結晶性が崩されており、実施例品に比べて引張破断強度および破断伸びがかなり悪くなっている。比較例3では、トルエンジアミンを全く用いず、芳香族4核体ジアミンとジアミノシロキサンの双方だけを用いているため、ポリ

イミド溶液の保存安定性が悪く、長期間の保存が不可能となつている。さらに、比較例4ではポリイミド溶液ではなくその前駆体溶液であるポリアミド酸溶液を製造しているため、フィルム化に数次にわたる高温長期加熱処理を要している。すなわち、ポリアミド酸溶液を銅箔上にキャストイングし、180℃で30分間、さらに220℃で20分間加熱したところ皮膜に多数の発泡が生じたため、フィルムの特性試験に供することができなかつた。そこで、加熱条件を、150℃で60分間、200℃で60分間さらに220℃で20分間に高めて乾燥・硬化させた。その結果、発泡がなくなつたので、得られたフィルムを特性試験に供したのである。第1表から明らかなように、このようにして得られたフィルムはガラス転位温度も高く硬化が完了していることがわかる。このように、ポリアミド酸溶液に、実施例に係るポリイミドフィルムと同等の特性を発揮させようとするれば、上記溶液に対して数次にわたる高温長期加熱を施さなければならないのである。

(37)

(38)

つぎに、実施例3および比較例4の溶液を用いて半導体素子に対する耐腐食性試験を行つた。試験は、上記溶液を用い、アルミ配線付腐食試験用モデル素子表面に、つぎの第2表に示す条件でポリイミド皮膜を形成し、エポキシ成形材料で16 pin DIPの形にモールドしたのち、121℃、2気圧下の飽和水蒸気中に500時間放置しテストにより、アルミ配線の腐食によるオープン不良を調べることに由り行つた。第2表の耐腐食性は、サンプルパターン数を40に設定し、そのなかのオープン不良の割合を算出して示している。

第 2 表

	ポリイミド皮膜形成条件 (乾燥・硬化条件)	耐腐食性 (不良%)
実施例 3	180℃／30分間 + 220℃／20分間	0
比較例 4	イ 150℃／60分間 + 200℃／60分間 + 220℃／20分間	85.0
	ロ 150℃／60分間 + 220℃／60分間 + 220℃／20分間 + 250℃／6時間	0

(39)

第2表から明らかなように、比較例4は、ポリアミド酸溶液であるため、第2表における(イ)の加熱条件では加熱不十分であり、生成ポリイミド皮膜中にポリアミド酸構造のカルボン酸が一部残存するようになる。そのため、ポリイミド膜の耐腐食性が悪くなっている。この耐腐食性は、加熱条件を第2表の(ロ)に示すようにすることにより改善されるが、この加熱条件は実施例3におけるそれと対比すると、高温、長時間、多段階である。すなわち、実施例3のポリイミド溶液は、このような苛酷な加熱条件によらなくても耐腐食性に富むポリイミド皮膜を形成しうるのであり、操業性の向上に大幅に寄与しうるのである。

4. 図面の簡単な説明

第1図～第8図はこの発明の溶剤可溶性ポリイミドを用いた導電性銀ペースト組成物の使用例を示すものであり、第1図はハイブリッドICの平面図、第2図はそのI-I断面図、第3図はモノリシックICの封止樹脂層を省略した状態の平面図、第4図はそのII-II断面図、第5図はチップ

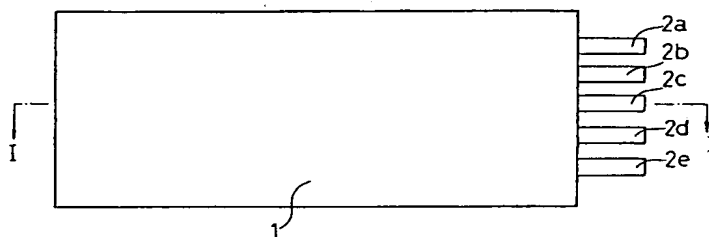
(40)

コンデンサーの断面図、第6図はチップ抵抗器の断面図、第7図は水晶発振子の切欠側面図、第8図はその水晶発振子部品の平面図、第9図は実施例1で得られたポリイミドの赤外吸収スペクトル図である。

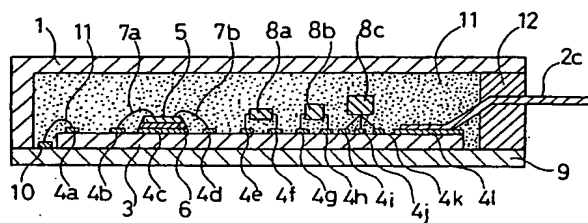
特許出願人 日東電気工業株式会社

代理人 弁理士 西 藤 征 彦

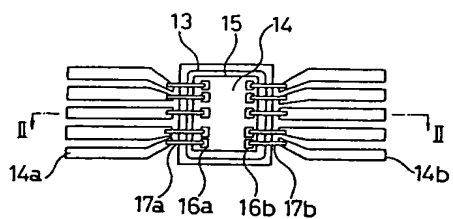
(41)



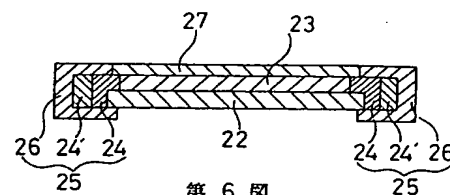
第 1 図



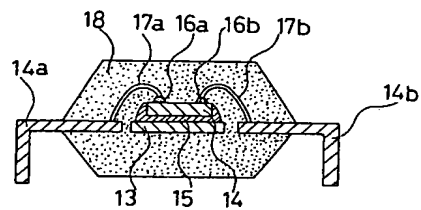
第 2 図



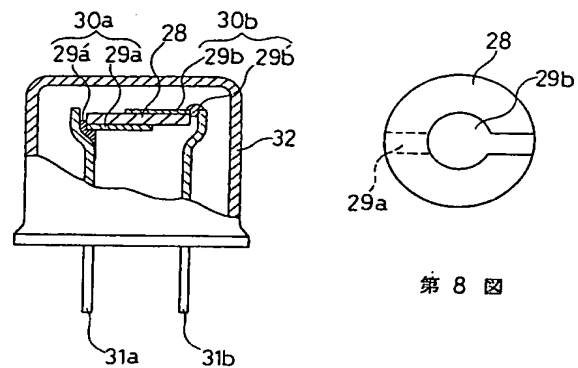
第 3 図



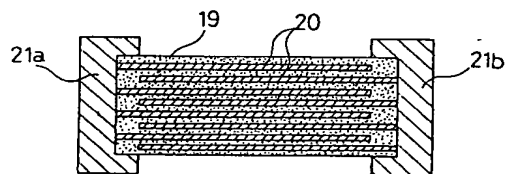
第 6 図



第 4 図

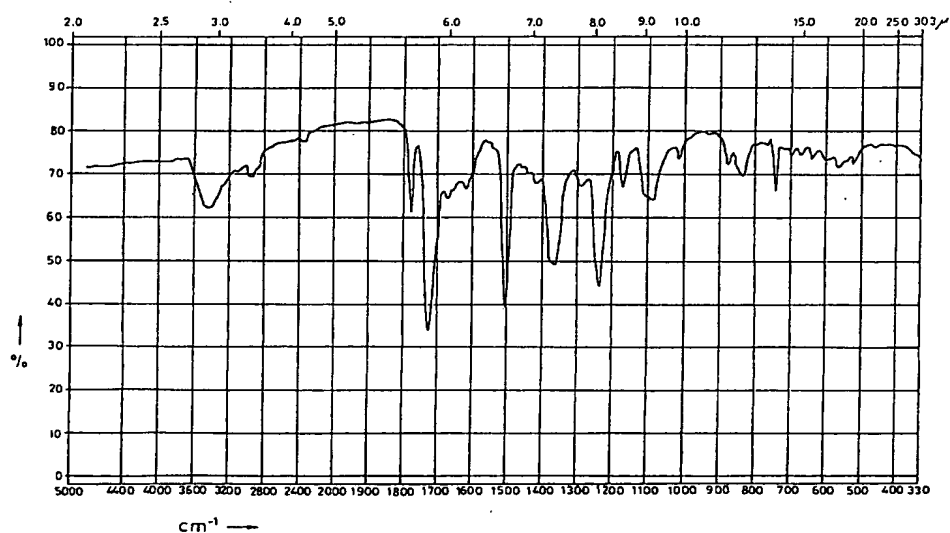


第 7 図



第 5 図

第 8 図



第 9 図